

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroyuki IMAI, et al.

GAU: 1745

SERIAL NO: 09/783,518

EXAMINER:

FILED: February 21, 2001

FOR: COLLECTOR FOR ALKALINE SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MAKING THE SAME, AND
ALKALINE SECONDARY BATTERY USING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY

* 4

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-043017	February 21, 2000
JAPAN	2001-002728	January 10, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Surinder Sachar

C. Irvin McClelland
Registration No. 21,124

Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

RECEIVED
JUL 10 2001
TC-1700 MAIL ROOM

09/783,518



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 2月21日

出願番号

Application Number:

特願2000-043017

出願人

Applicant (s):

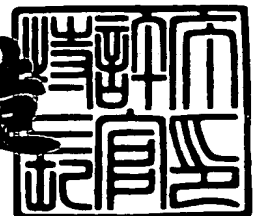
三菱マテリアル株式会社
日本バイリーン株式会社

RECEIVED
JUL 10 2001
TC-1700 MAIL ROOM

2001年 2月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3008936

【書類名】 特許願

【整理番号】 P9MB083J

【提出日】 平成12年 2月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01N 4/80
H01N 4/24
H01N 4/66

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社 総合研究所内

【氏名】 今井 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社 総合研究所内

【氏名】 吉田 薫

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日本バイリーン株式会社内

【氏名】 高瀬 俊明

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日本バイリーン株式会社内

【氏名】 佐藤 和哉

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000229542

【氏名又は名称】 日本バイリーン株式会社
【代理人】
【識別番号】 100085372
【弁理士】
【氏名又は名称】 須田 正義
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 003285
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ電池用集電材の製造方法及びその方法により製造されたアルカリ電池用集電材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布を親水化处理する工程と、

親水化处理された前記不織布をニッケルめっき処理する工程とを含むアルカリ電池用集電材の製造方法。

【請求項 2】 一方の表面から他方の表面に貫通する複数の細孔が不織布に散在する請求項 1 記載のアルカリ電池用集電材の製造方法。

【請求項 3】 親水化处理がスルホン化处理又はフッ素ガス処理である請求項 1 又は 2 記載のアルカリ電池用集電材の製造方法。

【請求項 4】 ニッケルめっき処理が無電解めっき法である請求項 1 ないし 3 いずれか記載のアルカリ電池用集電材の製造方法。

【請求項 5】 無電解めっき法により親水化处理された不織布に無電解めっき膜を形成した後、更に電解めっき法により電解めっき膜を形成する工程を含む請求項 4 記載のアルカリ電池用集電材の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 いずれか記載の方法により製造されたアルカリ電池用集電材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、不織布をめっき処理するアルカリ電池用集電材の製造方法及びその方法により製造されたアルカリ電池用集電材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、アルカリ蓄電池は、高信頼性でかつ小型軽量化が可能であるため、ポータブル機器から産業用大型設備までの各種装置の電源として多用されている。このアルカリ蓄電池には、ほとんどの場合正極としては、ニッケル電極が使用され

る。ニッケル電極としては、集電機能を分担する集電材に、電池反応を生起させるための正極活物質を担持させた構造とされる。その場合の集電材としては、従来からニッケル粉末を焼結した焼結ニッケル板やパンチングニッケル板などが広く用いられてきた。電池の容量はこのようなニッケル板の空隙中に充填させる活物質の量によって決定され、当該活物質の充填量はニッケル板の空隙率によって決定されるため、ニッケル板の空隙率をできるだけ大きくすることが望まれる。

【 0 0 0 3 】

ところが焼結ニッケル板やパンチングニッケル板では、空隙率が75～80%と低い上、硝酸塩溶液中のニッケル含有量が少ないため、活物質を所定量充填するためには含浸及び中和の充填サイクルを数回以上繰り返す必要があり、充填サイクルを繰り返すに従い硝酸塩溶液のニッケル板内部への浸透が悪化するため、活物質を高密度に充填することが困難である。そこで、最近では、電池の小型化、高容量化の要請に伴い、集電材の活物質の充填密度を高めるために、空隙率が大きく、それ故活物質の充填密度を高めることができる3次元網状構造体からなる集電材が採用されている。

【 0 0 0 4 】

この3次元網状構造の集電材は、通常、例えばウレタン樹脂の発泡体シートや有機繊維の不織布等の多孔質網状構造体に公知のニッケルめっきを施し、更に還元性雰囲気下で焼成してそのウレタン樹脂や有機繊維を熱分解除去し、めっきされたニッケルを網状骨格として残存させることによって製造されている。この集電材に対しては、耳端子を取り付ける箇所を押しつぶした後、全体の空隙部に活物質合成ペーストを充填し、そして押しつぶした箇所に例えばニッケル片をスポット溶接することにより電極が製造される。このように作られた集電材は多孔質であり、その孔径が大きく、空隙率が90～98%と非常に大きい性質を有し、ペースト状の水酸化ニッケルを直接充填できることから活物質を高密度に充填することができ、アルカリ蓄電池の更なる高容量化が期待できる。

【 0 0 0 5 】

しかし、この3次元網状構造の集電材は、その空隙率があまりに大きいことから必要な強度が得られず、かつ柔軟性に乏しいことから、この集電材を用いて電

極を製造し、それを電池に組み込む際に問題が生じていた。即ち、活物質合成ペーストを集電材に充填するときは、高粘性の活物質合成ペーストを集電材の表面から所定の圧力で内部の空隙に圧入される。また、活物質合成ペーストの充填後には、活物質合成ペーストの乾燥処理を行い、ついで高密度化や電極厚みの調整などのために圧延処理を施した後、所定のサイズに切断するという処理が施される。めっきされたニッケルを網状骨格として残存させた上述の集電材では、活物質合成ペーストの充填密度を高めることを目的としてペーストの圧力を高めると、そのニッケルからなる網状骨格が座屈や折損を起こす不具合がある。この座屈や折損を回避するにはその活物質合成ペーストの圧力を小さくする必要があるが、圧力を小さくすると、ペーストの期待した充填密度が得られない問題点がある。

【0006】

また、この集電材を用いて円筒形の蓄電池を組み立てる場合には、網状骨格を構成するニッケル自体が柔軟性に劣るため、電池を構成するセパレータと一緒にこの集電材を巻回すると、集電材の網状骨格が折損してその集電材を使用した電極の外周面にクラックや毛羽立ちなどの突起を発生することが多くなる。このような突起はセパレータを突き破って内部短絡を起こすことがあり、また、これらの突起は、電極の電気抵抗を高め、集電材の集電機能、更には電池の充放電特性を悪化させる不具合がある。また、この集電材を用いて角形の蓄電池を組み立てる場合には、特に電池ケースの耐圧が低いので、充放電反応に伴う活物質の体積変化で、集電材自体が膨張して、集電材と活物質或いは活物質同士の密着性が損なわれ、集電機能が悪化して充放電特性を悪化させることがあった。

更に、この3次元網状構造の集電材は比較的製造工程が長く、かつ複雑であり、生産性や量産性が悪くその生産コストが比較的高い不具合があり、また、この集電材は金属のみから構成されるために、集電材の厚みを薄くすること、或いは軽くすることには限界があり、近年の軽量化及びコンパクト化の要求に十分対応できない問題点もある。

【0007】

この問題を解決するために、ウレタン樹脂の発泡体シートやポリオレフィン系

繊維の不織布に所定量のニッケルめっきを施し、不織布を熱分解除去することなしに、不織布の表面のみが導電性を発揮できるようにした3次元網状構造からなる集電材が知られている（特開平8-329956）。この集電材では、骨格部分を熱分解除去しないので、製造工程が比較的単純で、熱分解する従来の3次元網状構造からなる集電材に比較して柔軟性がありかつ強度が比較的高くなる。この結果、円筒体又は角筒体に入れるためにこの集電材を用いた電極をセバレータと一緒に巻回してもクラックや毛羽立ちなどの突起の発生を防止でき、充放電特性を従来より向上して近年の軽量化及びコンパクト化の要求に十分対応し得ることが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特開平8-329956号公報に示された集電材に使用するウレタン樹脂の発泡体シートやポリオレフィン系繊維の不織布は、その表面に施されるニッケルめっきとの密着性が当初より十分に得られず、この集電材をニッケル水素電池のニッケル極に使用した場合には、活物質が水酸化ニッケルであることもあって、十分な集電機能を発揮することができず高容量電池の組み立てが困難である不具合があった。また、所定の密着力が得られない結果、電池の組み立てや充放電を繰り返すことによりめっき膜質が変化し、又は部分的に欠落することに起因して、この集電材を電池基板として電池に使用した場合、特に高温での充放電サイクルの寿命が短く、電池の容量が急激に低下するという問題点があった。

本発明の目的は、ニッケルめっきの密着性を向上しうるアルカリ電池用集電材の製造方法及びその方法により製造されたアルカリ電池用集電材を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、ポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布を親水化处理する工程と、親水化处理された前記不織布をニッケルめっき処理する工程とを含むアルカリ電池用集電材の製造方法である。

ポリオレフィン系及びポリアミド樹脂系の材料は、めっき液の浸透性が悪く、密着性に乏しいが、ポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布を親水化処理してニッケルめっきすると、その不織布の繊維表面にニッケルイオンが強固に結合する。このため、得られた集電材はニッケルめっきが高強度で密着し導電性がより向上する。

【 0 0 1 0 】

請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、一方の表面から他方の表面に貫通する複数の細孔が不織布に散在するアルカリ電池用集電材の製造方法である。

この請求項 2 に係る発明では、複数の細孔に活物質が充填されることから、活物質の充填量が増大して本発明により製造された集電材を使用したアルカリ電池の高容量化を図ることができる。

細孔の径は 0. 1 ～ 5. 0 mm であってその密度は 1 ～ 3 0 個 / cm^2 であることが好ましい。細孔の径が 0. 1 mm 未満又はその密度が 1 個 / cm^2 未満であると十分な活物質の充填量が期待できず、細孔の径が 5. 0 mm を越えるか又はその密度が 3 0 個 / cm^2 を越えると不織布自体の強度を低下させる不具合がある。

【 0 0 1 1 】

請求項 3 に係る発明は、請求項 1 又は 2 に係る発明であって、親水化処理がスルホン化処理又はフッ素ガス処理であるアルカリ電池用集電材の製造方法である。

この請求項 3 に係る発明では、スルホン化処理又はフッ素ガス処理により親水化処理された不織布は、不織布全体が均一かつ微細にマイナスチャージされ、この不織布にニッケルめっきした集電体は、めっきがより高強度で密着し、導電性もより一層向上する。このため、このように親水化処理した後にニッケルめっきした集電材は、電池に使用される電解液である 2 0 ～ 3 5 重量 % K O H の水溶液中で長期間における品質の劣化が少ない。

【 0 0 1 2 】

請求項 4 に係る発明は、請求項 1 ないし 3 いずれかに係る発明であって、ニッ

ケルめっき処理が無電解めっき法であるアルカリ電池用集電材の製造方法である。

この請求項 4 に係る発明では、ニッケルめっき処理を無電解めっき法で行うので、非導電材である不織布に安定したニッケルめっき膜を形成する。

請求項 5 に係る発明は、請求項 4 に係る発明であって、無電解めっき法により親水化処理された不織布に無電解めっき膜を形成した後、更に電解めっき法により電解めっき膜を形成する工程を含むアルカリ電池用集電材の製造方法である。

この請求項 5 に係る発明では、不織布に所定の厚さを有するニッケルめっき膜を確実に形成して所定の導電特性を得ることができる。

請求項 6 に係る発明は、請求項 1 ないし 5 いずれか記載の方法により製造されたアルカリ電池用集電材である。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

図 1 に示すように、本発明の集電材 1 0 はポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布 1 1 と、その不織布 1 1 の表面に形成されたニッケルめっき層 1 2 とを有する。ポリオレフィン系繊維の樹脂成分としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-ブテン-プロピレンコポリマー又はエチレン-ビニルアルコールポリマーなどが挙げられ、ポリオレフィン系の繊維は、これらの樹脂成分を一種以上含むことが好ましい。ポリアミド樹脂系繊維の樹脂成分としては、例えば、ナイロン 6，ナイロン 6 6，ナイロン 1 2，又はナイロン 6 とナイロン 1 2 との共重合体等が挙げられ、ポリアミド樹脂系繊維はこれらの樹脂成分を 1 種以上含むことが好ましい。

【 0 0 1 4 】

この集電材 1 0 はポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布 1 1 を親水化処理し、その親水化処理された不織布 1 1 をニッケルめっき処理して作られる。ポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布 1 1 を使用するの

、ポリオレフィン系繊維及びポリアミド樹脂系繊維自体がすでに電池のセパレータとして使用されている実績があり、20～35重量% KOH 水溶液と接触してもポリオレフィン系繊維及びポリアミド樹脂系繊維は溶解しないため物性の変化がなく、耐アルカリ性が優れており、非常に安価に購入できて汎用性が高いからである。

ポリオレフィン系繊維の場合であれば、耐アルカリ性及び耐酸性に優れているポリエチレン繊維又はポリプロピレン繊維であることが特に好ましい。ポリオレフィン系繊維はポリプロピレン繊維のみでも、ポリエチレン繊維のみでも、或いはこれらを組み合わせた繊維でもよい。また、ポリプロピレン（芯）の周囲がポリエチレン（鞘）で覆われている芯鞘型複合繊維は、耐アルカリ性と強度特性の両者を同時に満たすことができるので特に好適である。

【0015】

不織布を製造する方法としては、①カード法やエアレイ法、又は②紡糸状態から連続的にシート化するメルトブロー法やスパンボンド法のような乾式法、或いは③繊維を水に分散し、それを抄きとる湿式法等を採用することができる。本発明の不織布は、その空隙率が70%以上であることが好ましい。この場合の空隙率とは、不織布全体の容積に対する空孔の百分率をいう。空隙率を70%より小さくすると、得られた不織布11の強度特性は向上するが、活物質合成ペーストの充填密度が低くなり、結果として高容量電池の電極用集電材10としての性能低下を招くようになるからである。一方、空隙率をあまり高くすると、大幅な強度の低下が引き起こされるので、この空隙率は80～98%となるようにすることが好ましい。

【0016】

不織布11は、上述した方法で作られたものをそのまま使用してもよいが、交絡処理や熱処理を行って強度特性を高めた後に用いることが好ましい。交絡処理としては、例えば、非常に細かい高圧の水ジェットを衝撃的に与える水流交絡処理や、ニードルパンチによる交絡処理などを採用することができる。不織布に交絡処理を施すと、繊維が互いに絡み合って各繊維間の接触点11aの数が増加してその強度特性は向上し、また厚みも薄くなり、更には空隙率を適正な値に調整

することもできる。熱処理は、不織布における繊維を互いの接触点 1 1 a で局部的に融着させることにより全体の強度特性を高めるために行われる。しかし、繊維の熱分解温度以上の温度で熱処理を行うと、繊維が熱分解して消失してしまうので、その処理温度は繊維の熱分解温度以下に設定して行うことが必要である。

【 0 0 1 7 】

熱処理の温度は、繊維の熱分解温度よりも低い繊維が軟化する温度に設定されるが、その温度内において、あまり低温であると、繊維相互の熱融着は十分といえないので、得られた不織布の強度は低くなり、活物質合成ペーストの充填時に座屈などが起こり始める。一方、あまり高温にすると繊維の溶融が進行して空隙率の低下を招き、これもまた、活物質合成ペーストの充填密度を低めることになる。このため、繊維としてポリプロピレンの周囲がポリエチレンで覆われている前述の芯鞘型複合繊維を用いた場合、熱処理の温度は 1 2 0 ~ 1 4 0 °C であることが好ましい。この交絡処理と熱処理は、それぞれ独立して行ってもよいが、交絡処理を行った後に熱処理を行うと、得られる不織布の強度特性が著しく向上するので好適である。

【 0 0 1 8 】

本発明の特徴ある点は、不織布の表面を親水化处理するところにある。一般にポリプロピレンなどのポリオレフィン系の材料及びポリアミド系の材料は非極性材料であるので、めっき液の浸透性が悪く、密着性に乏しい。一方、親水化处理することにより、めっき液の浸透性が向上し、強固にニッケルイオンと結合するので、導電性の向上と繊維表面に形成される金属めっきとの密着性の向上が図られる。親水化处理としては、例えば、スルホン化处理、フッ素ガス処理、ビニルモノマーのグラフト重合、界面活性化剤処理、放電処理、或いは親水性樹脂付与処理などがある。特に、スルホン化处理、フッ素ガス処理は電池に使用される電解液である 2 0 ~ 3 5 重量% K O H の水溶液中で長期間における品質の劣化がなく好ましい。

【 0 0 1 9 】

スルホン化处理としては、特に限定するものではないが、例えば発煙硫酸、硫酸、三酸化イオウ、クロロ硫酸、又は塩化スルフリルなどによる処理がある。こ

れらの中でも発煙硫酸によるスルホン化処理は、反応性が高く、比較的容易にスルホン化できるため、好適である。フッ素ガス処理についても、特に限定するものではないが、例えば、不活性ガス（例えば窒素ガス、アルゴンガス等）で希釈したフッ素ガスと、酸素ガス、二酸化炭素ガス、及び二酸化イオウガスなどの中から選んだ少なくとも一種類のガスとの混合ガスによる処理を挙げることができる。なお、不織布に二酸化イオウガスを予め付着させた後に、フッ素ガスを接触させる方法は、より効率的で、恒久的な親水化処理方法である。

このようにして得られた親水化処理不織布をニッケルめっき処理する。このめっき処理は、無電解めっき法であることが好ましく、必要に応じて無電解めっき法により形成された無電解めっき膜 12a に更に電解めっき法により電解めっき膜 12b を形成し、不織布 11 の表面をニッケルめっき層 12 で被覆する。

【0020】

具体的に、無電解めっき法は、触媒付与化工程と無電解めっき工程とに分けられる。触媒付与化工程は、塩化第一錫の塩酸水溶液で処理した後に塩化パラジウムの塩酸水溶液で触媒化する方法と、硬化剤のアミノ基を含む塩化パラジウムの塩酸溶液のみで固定化する方法などがあるが、前者による方法が、最もめっき膜厚の均一性に優れるので好ましい。無電解めっき工程は、一般的に硝酸ニッケル、塩化ニッケル、硫酸ニッケル等のニッケル塩の含有する水溶液中でニッケルを還元剤にて還元する方法であり、必要に応じて錯化剤、pH調整剤、緩衝剤、安定化剤等が投入される。特に純度の高いニッケル皮膜を得るため、還元剤として水和ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、酸化ヒドラジン等のヒドラジン誘導体を使用する方法が好ましい。無電解めっきする際の不織布の性状は、連続した長尺を巻き取りながら触媒付与槽からめっき槽へと連続にめっきする方法や、ロール状に巻き取った状態で、チーズ染色機を使用して強制的に液を循環させめっきする方法などが挙げられる。ロール状に巻き取った状態での処理にあっては、触媒付与工程のみ或いは無電解めっき工程のみを行っても良く、又はその両工程をロール状に巻き取った状態で行っても良い。

【0021】

必要に応じて電解めっき膜 12b を更に形成する。電解めっき法は、めっき浴

を用いて行われる。めっき浴としては、ワット浴、塩化浴、スルファミン酸浴が知られている。これに、pH緩衝剤、界面緩衝剤等の添加剤が使用される場合もある。この浴に無電解めっきした不織布を陰極に、ニッケル対極板を陽極に接続して直流或いはパルス断続電流を通電させることにより、無電解めっき膜12aを形成した上に更に電解めっき膜12bを形成する。

このように作られたアルカリ電池用集電材は、電池のセパレータとして使用されている実績があるポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布11を使用するので、比較的信頼性が高い。また、この不織布11を親水化処理するので、不織布のめっき液の浸透性を向上させ、繊維表面が均一で微細にマイナスチャージした不織布11を得ることができ、親水化処理されたこの不織布をニッケルめっき処理するので、不織布11は強固にニッケルイオンと結合する。この結果、導電性の向上と繊維表面に形成される金属めっきとの密着性が向上した集電材10を得ることができる。

【0022】

なお、不織布には一方の表面から他方の表面に貫通する複数の細孔を散在させることが好ましい。不織布に複数の細孔を散在させれば、これらの細孔にも後に活物質が充填されることから、活物質の充填量が増大してアルカリ電池の高容量化を図ることができる。細孔の不織布への形成は、打ち抜くことにより細孔を複数形成するいわゆるパンチ加工により形成することが好ましいが、熱やレーザ加工等により不織布を局部的に溶解又は消失させることにより形成してもよい。

【0023】

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例1>

芯成分がポリプロピレンからなり、鞘成分がポリエチレンからなる繊維度1.2 d t e x、繊維長5mmの芯鞘型複合繊維100mass%を分散させたスラリーを、常法の湿式抄造法により繊維ウェブを形成した。この繊維ウェブを135℃に設定されたドライヤにより熱処理し、芯鞘型複合繊維の鞘成分を融着させて面密度65g/m²、厚さ0.5mmの不織布を作った。この不織布の空隙率は

86%であった。

【0024】

この不織布を80℃の発煙硫酸液に浸漬することによりスルホン化処理を行い、得られた親水化処理不織布をニッケルめっき処理した。この実施例におけるニッケルめっき処理は、親水化処理不織布を染色機のキャリヤーに巻き付け、精錬剤を循環、水洗いし、次に、塩化第1スズ10g/リットル、塩酸20ml/リットルを含んだ水溶液を循環し、水洗後塩化パラジウム1g/リットル、塩酸20ml/リットルを含む水溶液を循環させて触媒化を行った。

その後更に水洗を行い、硫酸ニッケル18g/リットル、クエン酸ナトリウム10g/リットル、水和ヒドラジン50ml/リットル、25%アンモニア水100ml/リットルに各濃度となる無電解ニッケルめっき液を、めっき後の集電体の全重量に対するニッケルめっき重量が55wt%となる分のニッケルを含有する液量で、80℃に加熱して循環した。1時間加熱循環させてめっき液がほぼ透明となった後にその循環を止めて不織布を取り出し、水洗し更に乾燥を行って集電体を得た。この集電体を実施例1とした。このときの実際に得られた集電体の重量変化から計算したニッケルめっき量は50wt%であった。

【0025】

<実施例2>

実施例1と同一の手順により実施例1と同一の不織布を作った。次に、フッ素ガス(3vol%)、酸素ガス(5vol%)、二酸化硫黄ガス(5vol%)及び窒素ガス(87vol%)なる混合ガスで満たされた容器を用意し、この容器内に不織布を導入し、不織布をこの混合ガスと120秒間接触させて親水化処理を行った。このように親水化処理された不織布を実施例1と同一の手順でニッケルめっき処理した。このようにして得られた集電体を実施例2とした。このときのニッケルめっき量は50wt%であった。

【0026】

<実施例3>

実施例1と同一の手順により実施例1と同一の不織布を作った。この不織布にパンチ加工を行い、直径が1mmの細孔を8mmのピッチで約1.5個/cm²

になるように複数この不織布に形成した。このようにして一方の表面から他方の表面に貫通する複数の細孔が散在する不織布を、実施例 2 と同一の手順で親水化処理し、親水化処理された不織布を実施例 1 と同一の手順でニッケルめっき処理した。このようにして得られた複数の細孔を有する集電体を実施例 3 とした。このときのニッケルめっき量は 5 0 w t % であった。

【 0 0 2 7 】

＜比較例 1＞

実施例 1 と同一の手順により実施例 1 と同一の不織布を作った。この不織布を親水化処理することなく、実施例 1 と同一の手順でニッケルめっき処理した。このようにして得られたニッケルめっき量が 5 0 w t % の集電体を比較例 1 とした。

【 0 0 2 8 】

＜比較試験及び評価＞

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 における集電体の表面抵抗値、ニッケルめっきの不織布に対する密着性及び引っ張り強度を測定した。表面抵抗値の測定は、表面抵抗測定器（三菱化学（株）社製、ロレスター A P）を使用し、測定ピンの間隔が 5 m m の 4 ピンプローブを用いて行った。

ニッケルめっきの不織布に対する密着性の測定はテープ剥離試験により行った。即ち、集電体表面に粘着テープ（日東電工（株）社製、ニットー 3 1 B）を貼り付け、指で強く押しつけた後に一端を引っ張り、そのテープを集電体の表面から引き離した後にニッケルめっきの不織布からの剥離の有無を観察した。

更に、引っ張り強度の測定は集電体を 5 0 m m の幅にそれぞれ切断した後、引っ張り試験器（オリエンテック製、テンシロン U C T - 5 0 0）を用いて行った。即ち、1 0 0 m m の間隔を有する一対のチャックに幅 5 0 m m の集電体を張設し、その後一方のチャックを引っ張って集電体が破断するまでの最大荷重を測定した。測定したそれぞれの結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

	親水化 処理法	引張り 強度 (kg/5cm)	抵抗値 (Ω)	密着性
実施例 1	スルホン	1 6	2×10^{-2}	めっきに剥離は確認されなかった
実施例 2	フッ素	1 6	2×10^{-2}	めっきに剥離は確認されなかった
実施例 3	フッ素	1 5	2×10^{-2}	めっきに剥離は確認されなかった
比較例 1	なし	1 4	2×10^{-2}	一部にめっきの剥離が確認された

【0 0 3 0】

表 1 の結果から明らかなように、実施例 1 及び 2 と比較例 1 とは引っ張り強度及び表面抵抗値において同等の結果が得られたが、親水化処理しない比較例 1 における密着性は、親水化処理した実施例 1 及び 2 に比較して劣る結果が得られた。これは、実施例 1 及び実施例 2 における集電材では親水化処理したため、無電解めっきによるニッケルが繊維表面に強固に付着して連続被覆を形成し、十分な密着強度が得られたためと考えられる。

また、複数の細孔を有する実施例 3 は細孔を有しない実施例 2 に比較して引っ張り試験において僅かに劣るが、集電体に一般的に要求される $13 \text{ kg} / 5 \text{ cm}$ 以上の強度を有しているため、十分に集電体として使用し得ることが判る。

【0 0 3 1】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、ポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布を親水化処理する工程と、親水化処理された前記不織布をニッケルめっき処理する工程とを含むので、不織布のめっき液の浸透性を向上させることができる結果、均一で微細にマイナスチャージした繊維表面に、強固にニッケルイオンが結合して、繊維表面に形成される金属めっきとの密着性とその導電性が向上した集電体を得ることができる。

親水化処理が不織布表面のスルホン化処理又はフッ素ガス処理であれば、品質

の安定性を向上させることができ、ニッケルめっき処理が無電解めっき法であれば、非導電材である不織布に安定したニッケルめっき膜を形成することができる。また、無電解めっき法により親水化処理された不織布に無電解めっき膜を形成した後、更に電解めっき法により電解めっき膜を形成すれば、不織布に所定の厚さを有するニッケルめっき膜を確実に形成して所定の導電特性を有する集電体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

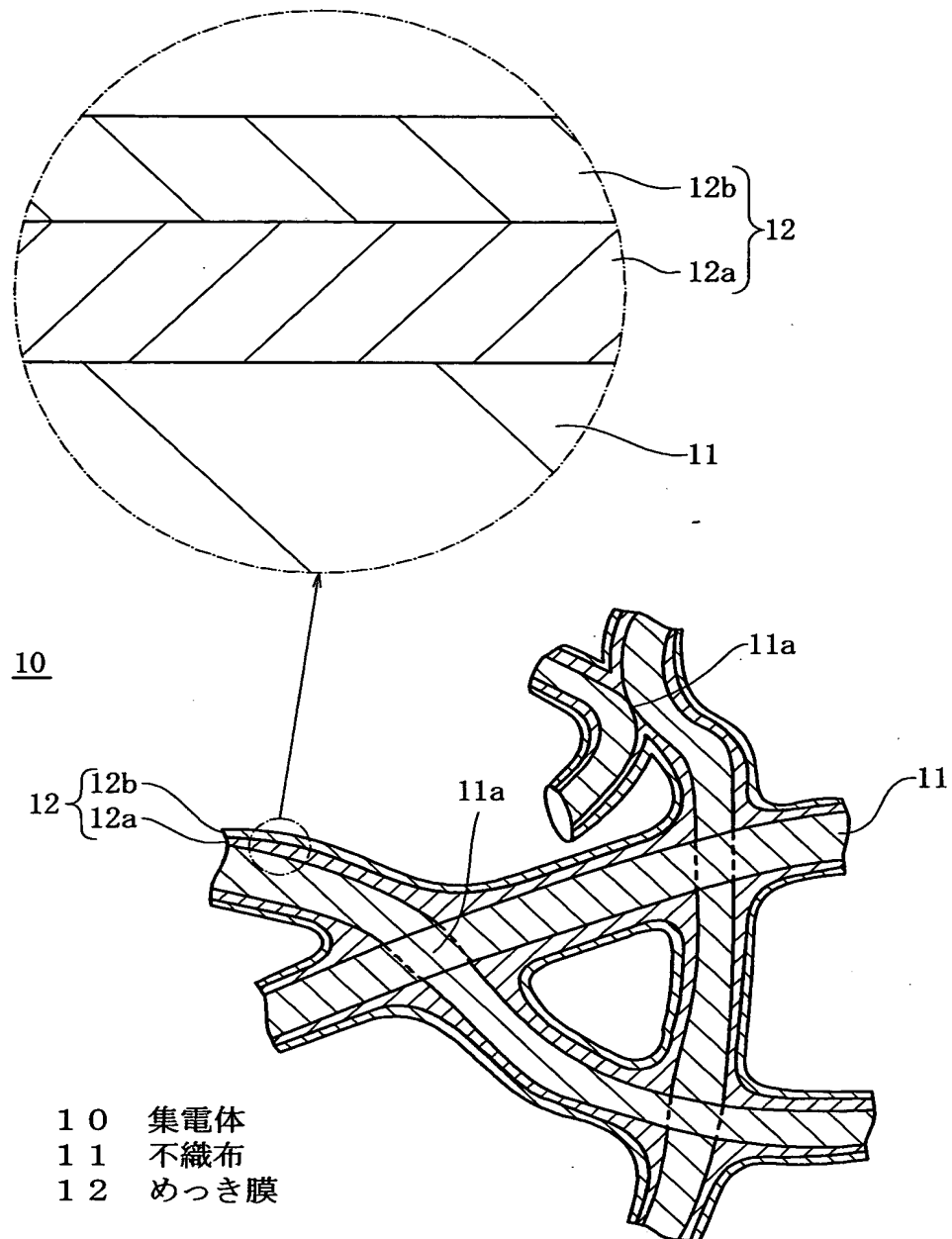
不織布とめっき膜を含む本発明の集電体の局部拡大図。

【符号の説明】

- 1 0 集電体
- 1 1 不織布
- 1 2 めっき膜

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ニッケルめっきの密着性を向上する。

【解決手段】 ポリオレフィン系繊維又はポリアミド樹脂系繊維のいずれか一方又は双方で構成された不織布を親水化处理する工程と、親水化处理された前記不織布をニッケルめっき処理する工程とを含む。親水化处理がスルホン化处理又はフッ素ガス処理であり、ニッケルめっき処理が無電解めっき法である。無電解めっき法により親水化处理された不織布に無電解めっき膜を形成した後、更に電解めっき法により電解めっき膜を形成することが好ましい。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
氏 名 三菱マテリアル株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229542]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区外神田2丁目14番5号

氏 名 日本バイリーン株式会社